

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2005298817
PUBLICATION DATE : 27-10-05

APPLICATION DATE : 17-03-05
APPLICATION NUMBER : 2005077893

APPLICANT : SHOWA DENKO KK;

INVENTOR : SHIOI TSUNESUKE;

INT.CL. : C09K 11/78 C09K 11/08 C09K 11/62 C09K 11/64 H01L 33/00

TITLE : PHOSPHOR, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND LIGHT EMISSION DEVICE USING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phosphor that is efficiently excited with ultraviolet rays or visible rays to emit red light and provide a light emission device using the phosphor.

SOLUTION: This phosphor is represented by general formula: $\text{Eu}_{2-x}\text{Ln}_x\text{M}_3\text{O}_{12}$ (wherein $0 \leq x < 2$; Ln in the composition is at least one selected from Y, La and Gd; M is at least one from W or Mo). A light emission device can be constituted by combining the phosphor with a light emitter of a nitride-based semiconductor or the like.

COPYRIGHT: (C)2006,JPO&NCIP

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298817

(P2005-298817A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 09 K 11/78

C 09 K 11/78

C Q C

4 H 0 0 1

C 09 K 11/08

C 09 K 11/08

B

5 F 0 4 1

C 09 K 11/62

C 09 K 11/08

J

C 09 K 11/64

C 09 K 11/62

C Q F

H 0 1 L 33/00

C 09 K 11/64

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-77893 (P2005-77893)

(22) 出願日 平成17年3月17日 (2005. 3. 17)

(31) 優先権主張番号 特願2004-75687 (P2004-75687)

(32) 優先日 平成16年3月17日 (2004. 3. 17)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体及びその製造方法並びに蛍光体を用いた発光装置

(57) 【要約】

【課題】 紫外線又は可視光で効率よく励起され、赤色に発光する蛍光体及びそれを用いた発光装置を提供すること。

【解決手段】 一般式 $\text{Eu}_{2-x}\text{Ln}_x\text{M}_3\text{O}_{12}$ で表される蛍光体である。但し $0 \leq x < 2$ 、組成中の Ln は Y、La 及び Gd から選ばれた少なくとも 1 種であり、M は W または Mo からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である。

上記の蛍光体と窒化物系半導体発光素子等の発光素子とを組み合わせる発光装置とすることができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式が $\text{Eu}_{2-x}\text{Ln}_x\text{M}_3\text{O}_{12}$ で表されることを特徴とする蛍光体。但し、 $0 \leq x < 2$ 、組成中の Ln は Y、La 及び Gd から選ばれた少なくとも 1 種であり、M は W 及び Mo から選ばれた少なくとも 1 種である。

【請求項2】

$0 \leq x \leq 1.8$ である請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項3】

M が W である請求項 1 または 2 に記載の蛍光体。

【請求項4】

平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項5】

赤色発光することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の蛍光体と発光素子とを組み合わせた発光装置。

【請求項7】

発光素子が窒化物系半導体発光素子であり、発光素子の発光波長が $220 \text{ nm} \sim 550 \text{ nm}$ の範囲内であることを特徴とする請求項 6 に記載の発光装置。

【請求項8】

請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の蛍光体を用いた発光スクリーン。

【請求項9】

ユーロピウム酸化物もしくは加熱によりユーロピウム酸化物となる化合物と、イットリウム酸化物、ランタン酸化物、ガドリニウム酸化物もしくは加熱によりこれらの酸化物になる化合物の少なくとも一種と、タングステン酸化物、モリブデン酸化物もしくは加熱によりこれらの酸化物となる化合物の少なくとも一種との混合物を $800 \sim 1300^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線又は可視光で効率よく励起され発光する蛍光体及びその蛍光体を用いた発光装置に関する。この蛍光体は特に赤色発光に好適である。

【背景技術】

【0002】

紫外線又は可視光を効率よく発光することができる窒化物系化合物半導体などの発光素子と、紫外線又は可視光で効率よく励起され発光する蛍光体を組み合わせて、種々の発光波長の発光ダイオード（以下、LED ともいう）が開発されている。現在、このような用途への適用が検討されている蛍光体として、発光色が青色の $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$ 、緑色の $3(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 、赤色の $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ が開示されている（特許文献 1 参照）。これら 3 色の蛍光体を任意の割合で混合することによって、多くの発光色を作ることができるが、白色系の場合、赤色成分の $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 蛍光体の発光効率が他の蛍光体よりもかなり低いために混合割合が多くなるといった問題があった。更に、白色系では赤、緑、青の発光バランスにより白色を得ることができるが、赤色成分の発光効率が悪いために緑、青系蛍光体の発光量を低く抑えなければならない、高輝度の白色が得られなかった。

【0003】

また、波長域 $300 \sim 410 \text{ nm}$ の長波長紫外線又は近紫外線により励起され発光する蛍光体は、発光スクリーン、例えばコンクリートやガラス等に混入され装飾板や間接照明器具などに使用されることが期待されているが、その効果を十分に発揮するためには、さ

【0004】

【特許文献1】特開2002-203991号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上述した問題の解決を目的とし、紫外線又は可視光で効率よく励起され赤色の発光に好適な蛍光体及びそれを用いた発光装置を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は上記目的を達成するために鋭意検討した結果、一般式が $\text{Eu}_{2-x}\text{Ln}_x\text{M}_3\text{O}_{12}$ で表される蛍光体（但し、 $0 \leq x < 2$ 、組成中のLnはY、La及びGdから選ばれた少なくとも1種であり、MはW及びMoから選ばれた少なくとも1種である。）が、波長域220～550nmの紫外線又は可視光励起による赤色発光強度が高く、この赤色発光蛍光体を用いた発光ダイオードなどの発光装置は発光特性が優れていることを新たに見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

即ち、本発明の蛍光体は、以下の各項の発明からなる。

【0008】

(1) 一般式が $\text{Eu}_{2-x}\text{Ln}_x\text{M}_3\text{O}_{12}$ で表されることを特徴とする蛍光体。但し、 $0 \leq x < 2$ 、組成中のLnはY、La及びGdから選ばれた少なくとも1種であり、MはW及びMoから選ばれた少なくとも1種である。

(2) $0 \leq x \leq 1.8$ である上記(1)に記載の蛍光体。

(3) MがWである上記(1)または(2)に記載の蛍光体。

(4) 平均粒子径が50μm以下であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか1項に記載の蛍光体。

(5) 赤色発光することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の蛍光体。

(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の蛍光体と発光素子とを組み合わせた発光装置。

(7) 発光素子が窒化物系半導体発光素子であり、発光素子の発光波長が220nm～550nmの範囲内であることを特徴とする上記(6)に記載の発光装置。

(8) 上記(1)～(5)の何れかに記載の蛍光体を用いた発光スクリーン。

(9) ユーロピウム酸化物もしくは加熱によりユーロピウム酸化物となる化合物と、イットリウム酸化物、ランタン酸化物、ガドリニウム酸化物もしくは加熱によりこれらの酸化物になる化合物の少なくとも一種と、タングステン酸化物、モリブデン酸化物もしくは加熱によりこれらの酸化物となる化合物の少なくとも一種との混合物を800～1300℃で焼成することを特徴とする上記(1)～(5)のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明の蛍光体は220～550nmの波長域の紫外線又は可視光により効率よく励起され発光することから、発光スクリーンや発光ダイオード、蛍光ランプ等の発光装置に有効に利用することができる。更に、本発明の蛍光体又は本発明の蛍光体を含む複数種の蛍光体を用いることにより、種々の発光色のLEDを作製することができ、白色LEDの場合は演色性や輝度を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の一般式 $\text{Eu}_{2-x}\text{Ln}_x\text{M}_3\text{O}_{12}$ （但し、 $0 \leq x < 2$ 、組成中のLnはY、La及びGdから選ばれた少なくとも1種であり、MはW及びMoから選ばれた少なくとも1種）で表される蛍光体においては、広範な組成範囲で非常に高い発光強度を得ることができる。

【0011】

本発明の蛍光体においては、ユーロビウムイオンが発光イオンであるため、一般的には、発光強度はユーロビウム濃度に依存し、ユーロビウム濃度が最大るとき発光強度も最大となる。

【0012】

一方、発光イオン濃度が高いと、(i) 発光イオンの間に共鳴伝達による交差緩和が生じ、励起エネルギーの一部が失われる。(ii) 発光イオン間の共鳴伝達による励起の回避が生じ、これが結晶表面や非発光中心への励起の移行と消滅を助長する。(iii) 発光イオン同士が凝集あるいはイオン対を形成することによって、非発光中心やキラー（蛍光抑制剤）に変わるなどの理由によって濃度消光が起こることが知られている。

【0013】

このような理由により、本発明の蛍光体においては、 $0 \leq x < 2$ の広範な組成範囲で高い発光強度を得ることができる。 $0 \leq x \leq 1.8$ の範囲で発光強度はさらに高くなる。特に、 $0 \leq x \leq 1.5$ の範囲で、非常に高い発光強度を得ることができる。

【0014】

図1に、実施例1の蛍光体の発光に対する励起スペクトルを示す。図から、この蛍光体の励起スペクトルは、220 nmから550 nmの波長領域に存在し、本発明の蛍光体はこの波長域の紫外線又は可視光により効率よく励起され赤色発光することがわかる。また、254 nm紫外線でも効率よく励起されるため、通常の蛍光ランプ用としても有効に利用できる。

【0015】

また、本発明の蛍光体は長波長紫外線～近紫外線（波長域300～410 nm）により励起され発光するため、発光スクリーン、例えばコンクリートやガラス等に混入され装飾板や間接照明器具などに使用できる。この装飾板は、太陽光や通常の蛍光灯下でのディスプレイ効果とUVランプの出す長波長～近紫外線照射下でのディスプレイ効果により、装飾効果や間接照明効果を発揮するものである。

【0016】

蛍光体を樹脂等に分散させる場合の最適濃度は、使用する樹脂等のマトリックスの種類、形成工程の温度や粘度、蛍光体の粒子形状、粒径、粒度分布などの影響を受ける。したがって、使用条件などにより蛍光体の分布濃度を、種々選択することができる。このような分布を分散性よく制御する目的で蛍光体の平均粒径は50 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは0.1～10 μm である。

【0017】

本発明の蛍光体は次のようにして得られる。原料化合物としては例えば、蛍光体原料として、加熱により酸化物を形成するユーロビウム化合物、イットリウム化合物及びタングステン化合物を用いた場合、各化合物について一般式 $\text{Eu}_2-x\text{Y}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ （但し、 $0 \leq x < 2$ ）の割合になるように秤取し、混合するか、又は必要に応じてこれら蛍光体原料にフラックスを加えて混合し、原料混合物を得る。この原料混合物をアルミナルツボ等に充填し、例えば大気中、800～1300℃で数時間焼成する。冷却後、ボールミル等で分散・粉砕処理を行い、必要に応じて水洗処理を施し、固液分離後、乾燥・解砕・分級して本発明の蛍光体を得る。

【0018】

蛍光体原料としては、次のような酸化物又は加熱により酸化物を形成する化合物が好ましく用いられる。例えば、ユーロビウム化合物としては炭酸ユーロビウム、酸化ユーロビウム、水酸化ユーロビウム等、イットリウム化合物としては炭酸イットリウム、酸化イットリウム、水酸化イットリウム等、ランタン化合物としては炭酸ランタン、酸化ランタン、水酸化ランタン等、ガドリニウム化合物としては炭酸ガドリニウム、酸化ガドリニウム、水酸化ガドリニウム等、タングステン化合物としては酸化タングステン、タングステン酸等、モリブデン化合物としては酸化モリブデン、モリブデン酸等、の化合物、あるいはこれらの複化合物が好ましい。尚、上記以外にも、ユーロビウム、イットリウム、ランタ

ン、ガドリニウム、タングステン及びモリブデンを含有する有機金属化合物等を用いて、加熱により、あるいは気相法や液相法により、本発明の蛍光体や、原料混合物を得ることが出来る。また、フラックスとしてはアルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、フッ化アンモニウム等が好ましく、例えば、蛍光体原料100重量部に対し0.01~1.0重量部の範囲で添加する。

【0019】

本発明の蛍光体は220nmから550nmの紫外線又は可視光で効率よく励起されるため、蛍光ランプ用として有効であるだけでなく、本発明の蛍光体と発光スペクトルが220nmから550nmの波長域にある発光ダイオードと組み合わせることによって、種々の発光色のLEDに応用できる。例えば、本発明の蛍光体と、発光スペクトルが220~410nm内の紫外線又は近紫外線を放射する発光ダイオードを組み合わせると、発光色が赤色のLEDが得られる。

【0020】

また、本発明の蛍光体と、発光スペクトルが400~550nm内の可視光を放射する発光ダイオードを組み合わせると、この可視光により励起され赤色発光蛍光体が放射する発光と発光ダイオードの可視光が混合された種々の発光色のLEDが得られる。さらに、本発明の蛍光体を含む複数種の蛍光体と上記発光ダイオードを組み合わせることによって種々の発光色のLEDを作製することができる。特に、白色LEDにおいて、本発明の蛍光体を用いることにより、演色性や輝度を向上させることができる。

【0021】

本発明の発光装置はLEDや蛍光ランプなどの発光装置であるが、ここではLED発光装置について説明する。この発光装置は、本発明の蛍光体と220nmから550nmの波長域に発光する半導体発光素子を組み合わせる発光装置であって、半導体発光素子としてはZnSeやGaNなど種々の半導体が挙げられる。本発明で用いる発光素子は、発光スペクトルが220nmから550nmに発光可能なものであり、上記蛍光体を効率良く励起できる窒化ガリウム系化合物半導体が好ましく用いられる。発光素子はMOCVD法やHVPE法等により基板上に窒化物系化合物半導体を形成させて得られ、好ましくは $\text{In}_\alpha\text{Al}_\beta\text{Ga}_{1-\alpha-\beta}\text{N}$ （但し、 $0 \leq \alpha$ 、 $0 \leq \beta$ 、 $\alpha + \beta \leq 1$ ）を発光層として形成させる。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構造のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。

【0022】

発光素子上に設ける上記蛍光体層は、少なくとも1種以上の蛍光体を単層又は複数層として層状に積層配置しても良いし、複数の蛍光体を単一の層内に混合して配置しても良い。上記発光素子上に蛍光体層を設ける形態としては、発光素子の表面を被覆するコーティング部材に蛍光体を混合する形態、モールド部材に蛍光体を混合する形態、或いはモールド部材に被せる被覆体に蛍光体を混合する形態、更にはLEDランプの投光側前方に蛍光体を混合した透光可能なプレートを設置する形態等が挙げられる。

【0023】

又、上記蛍光体は発光素子上のモールド部材に少なくとも1種以上の蛍光体を添加しても良い。更に、上記蛍光体の1種以上の蛍光体層を、発光ダイオードの外側に設けても良い。発光ダイオードの外側に設ける形態としては、発光ダイオードのモールド部材の外側表面に蛍光体を層状に塗布する形態、或いは蛍光体をゴム、樹脂、エラストマー、低融点ガラス等に分散させた成形体（例えばキャップ状）を作製し、これをLEDに被覆する形態、又は前記成形体を平板状に加工し、これをLEDの前方に配置する形態等が挙げられる。

【0024】

図2および図3に蛍光体と発光素子を組み合わせた本発明の発光装置の実施例を示す模式図、図4は白色LEDを示す模式図、図5は蛍光体を用いた発光スクリーンの模式図を

示す。

【0025】

図2の発光装置において、1はステム、2はリード線、3は半導体発光素子チップ(LED)、4は金線、5は透明樹脂または低融点ガラスの被覆層、6は蛍光体層である。ステム1にマウントされた半導体発光素子チップ(LED)3は透明樹脂または低融点ガラスの被覆層5の中に収容され、蛍光体層6はその透明樹脂または低融点ガラスの被覆層5の内側層として形成されている。半導体発光素子チップ(LED)3からの発光は蛍光体層6中の本発明の蛍光体により赤色光に変換され、必要に応じて他の色の光と混合されて所望の色の光にされる。

【0026】

図3の発光装置において、11はヘッダー、12はリード線、13は半導体発光素子チップ(LED)、14は金線、15は透明樹脂または低融点ガラスのレンズ、16は蛍光体層である。この発光装置では、蛍光体層16は半導体発光素子チップ(LED)13を直接に被覆している。

【0027】

図4の白色LEDにおいて、21は蛍光体層、22はサファイヤ基板、23はIII族窒化物半導体層、24、25は電極、26はマウントリード、27はインナーリード、28は樹脂モールドである。このLEDにおいては、III族窒化物半導体層23がサファイヤ基板22上に形成された青色または紫色半導体LEDであり、その発光光を蛍光体層21で白色に変換する。

【0028】

図5はセメントやガラス等に蛍光体を混入した壁31からなる発光スクリーンを示し、照明光あるいは自然光32によって壁31内の蛍光体が励起され所定の色の発光をする。

【実施例】

【0029】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は具体的実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。尚、以下の実施例では発光スペクトルは、日本分光株式会社製FP-6500を用いて測定した。

【0030】

〔実施例1〕 蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を68.89gと、 Eu_2O_3 粉末を24.40gと、 Y_2O_3 粉末6.71gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径4.5 μm の $\text{Eu}_{1.4}\text{Y}_{0.6}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度(相対強度、以下同じ)を100とした。この蛍光体の励起スペクトルを図1に示す。

【0031】

〔実施例2〕 蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を66.40gと、 Eu_2O_3 粉末を33.60gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.8 μm の $\text{Eu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は71だった。

【0032】

〔実施例3〕 蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を67.21gと、 Eu_2O_3 粉末を30.61gと、 Y_2O_3 粉末2.18gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径4.7 μm の $\text{Eu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は91だ

った。

【0033】

〔実施例4〕蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を70.66gと、 Eu_2O_3 粉末を17.87gと、 Y_2O_3 粉末11.47gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.1 μm の $\text{EuYW}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は96だった。

【0034】

〔実施例5〕蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を72.51gと、 Eu_2O_3 粉末を11.01gと、 Y_2O_3 粉末16.48gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.3 μm の $\text{Eu}_{0.6}\text{Y}_{1.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ 蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光認められ、発光スペクトルの強度は83だった。

【0035】

〔実施例6〕蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を74.47gと、 Eu_2O_3 粉末を3.77gと、 Y_2O_3 粉末21.76gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.8 μm の $\text{Eu}_{0.2}\text{Y}_{1.8}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は48だった。

【0036】

〔実施例7〕蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を66.34gと、 Eu_2O_3 粉末を30.21gと、 Gd_2O_3 粉末3.46gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.1 μm の $\text{Eu}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は89だった。

【0037】

〔実施例8〕蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を66.20gと、 Eu_2O_3 粉末を23.45gと、 Gd_2O_3 粉末10.35gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.8 μm の $\text{Eu}_{1.4}\text{Gd}_{0.6}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は99だった。

【0038】

〔実施例9〕蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を66.07gと、 Eu_2O_3 粉末を16.71gと、 Gd_2O_3 粉末17.21gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.5 μm の $\text{EuGdW}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は96だった。

【0039】

【実施例10】蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を65.94gと、 Eu_2O_3 粉末を10.01gと、 Gd_2O_3 粉末24.06gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.5 μm の $\text{Eu}_{0.6}\text{Gd}_{1.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は83だった。

【0040】

【実施例11】蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を65.80gと、 Eu_2O_3 粉末を3.33gと、 Gd_2O_3 粉末30.87gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.8 μm の $\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{1.8}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は53だった。

【0041】

【実施例12】蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を67.58gと、 Eu_2O_3 粉末を10.26gと、 La_2O_3 粉末22.16gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.8 μm の $\text{Eu}_{0.6}\text{La}_{1.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は79だった。

【0042】

【実施例13】蛍光体構成原料として、 MoO_3 粉末を57.89gと、 Eu_2O_3 粉末を33.03gと、 Y_2O_3 粉末9.08gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径4.7 μm の $\text{Eu}_{1.4}\text{Y}_{0.6}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は88.4だった。

【0043】

【実施例14】蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を68.89gと、 Eu_2O_3 粉末を24.40gと、 Y_2O_3 粉末6.71gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径2.4 μm の $\text{Eu}_{1.4}\text{Y}_{0.6}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は97だった。

【0044】

【実施例15】蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を68.89gと、 Eu_2O_3 粉末を24.40gと、 Y_2O_3 粉末6.71gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径27.8 μm の $\text{Eu}_{1.4}\text{Y}_{0.6}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は91だった。

【0045】

【実施例16】蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を68.89gと、 Eu_2O_3 粉末を24.40gと、 Y_2O_3 粉末6.71gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径27.8 μm の $\text{Eu}_{1.4}\text{Y}_{0.6}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は91だった。

に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径41.4μmの $\text{Eu}_{1.4}\text{Y}_{0.6}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は87だった。

【0046】

〔実施例17〕蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を66.57gと、 Eu_2O_3 粉末を30.31gと、 La_2O_3 粉末3.12gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.6μmの $\text{Eu}_{1.4}\text{La}_{0.2}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は73だった。

【0047】

〔実施例18〕蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を66.90gと、 Eu_2O_3 粉末を23.70gと、 La_2O_3 粉末9.40gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.5μmの $\text{Eu}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は81だった。

【0048】

〔実施例19〕蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を67.24gと、 Eu_2O_3 粉末を17.01gと、 La_2O_3 粉末15.75gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.9μmの $\text{EuLaW}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は87だった。

【0049】

〔実施例20〕蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を67.93gと、 Eu_2O_3 粉末を3.44gと、 La_2O_3 粉末28.64gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径5.8μmの $\text{Eu}_{0.2}\text{La}_{1.8}\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は45だった。

【0050】

〔実施例21〕実施例1で得られた蛍光体を465nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は86.1だった。

【0051】

〔実施例22〕実施例1で得られた蛍光体を256nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は98だった。

【0052】

〔比較例1〕蛍光体構成原料として、 WO_3 粉末を75.49gと、 Y_2O_3 粉末24.51gを正確に秤量し、これをボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。次に、得られた原料混合体を、アルミナ製坩堝に入れ大気中1000℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物をボールミルにより細かく粉砕・分級し、平均粒径6.2μmの $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ なる蛍光体を得た。同蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、発光スペクトルの強度は0だった。

【0053】

〔比較例2〕既存の $Y_2O_3S:Eu$ 蛍光体を395nm励起下で発光させたところ、赤色発光が認められ、発光スペクトルの強度は18.2だった。

【0054】

〔実施例23〕実施例1で得られた蛍光体をシリコンゴムに20質量%混合し、これを加熱プレス機を用いてキャップ状に成型した。これを、発光波長が395nmの近紫外線LEDの外側に被覆し、発光させたところ、赤色発光が認められた。また、温度60℃90%RH下で500時間点灯後においても蛍光体に起因する変化は認められなかった。

【0055】

〔実施例24〕実施例1で得られた蛍光体と、青色発光蛍光体として $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ と、緑色発光蛍光体として $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu, Mn$ とをシリコンゴムに前記順に22.7質量%、3.8質量%、3.4質量%混合し、395nm近紫外線発光素子上にマウントして白色LEDを作製したところ、得られた白色光の平均演色評価数は89だった。

【0056】

〔実施例25〕実施例1で得られた蛍光体と、黄色発光蛍光体として $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ とをエポキシ樹脂に前記順に8.8質量%、17.6質量%混合し、465nm青色発光素子上にマウントして白色LEDを作製したところ、得られた白色光の平均演色評価数は81だった。

【0057】

〔実施例26〕実施例1で得られた蛍光体と、青色発光蛍光体として $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ と、緑色発光蛍光体として $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu, Mn$ とをシリコンゴムに前記順に22.7質量%、3.8質量%、3.4質量%混合し、395nm近紫外線発光素子上にマウントして作製した白色LEDと、赤色発光蛍光体として $Y_2O_3S:Eu$ 、青色発光蛍光体として $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ と、緑色発光蛍光体として $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu, Mn$ とをシリコンゴムに前記順に45.8質量%、3.8質量%、3.4質量%混合し、395nm近紫外線発光素子上にマウントして作製した白色LEDとを比較したところ、赤色発光蛍光体として $Y_2O_3S:Eu$ を用いた場合よりも2.7倍の輝度を持つ白色光が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明の蛍光体は発光スクリーン、例えばコンクリートやガラス等に混入し、装飾板や間接照明器具などに使用できる。また発光ダイオード、蛍光ランプ等の発光装置に有効に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】実施例1の蛍光体の励起スペクトル図である。

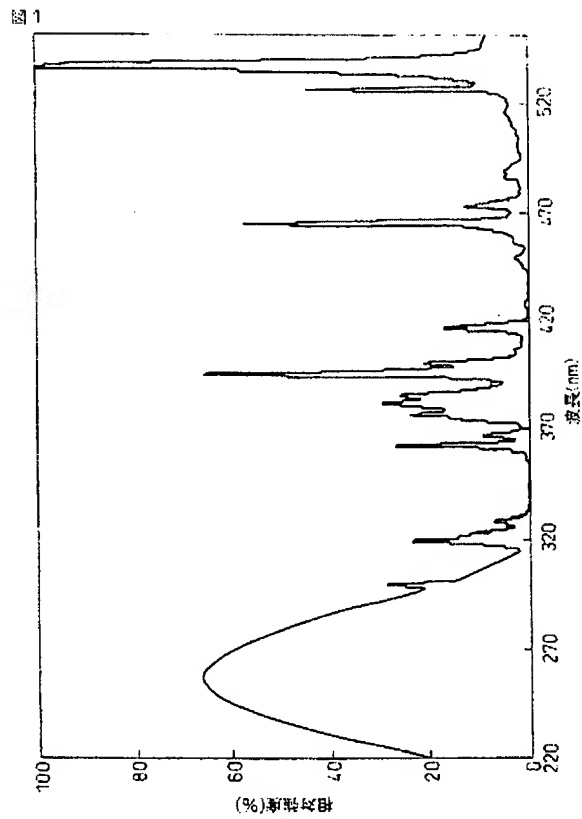
【図2】本発明の発光装置の一実施例を示す模式断面図である。

【図3】本発明の発光装置の別タイプの実施例を示す模式断面図である。

【図4】白色LEDの断面構造を示す模式図である。

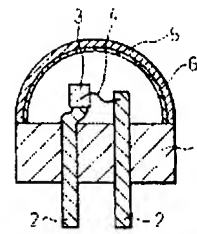
【図5】発光スクリーンを示す模式図である。

【図1】



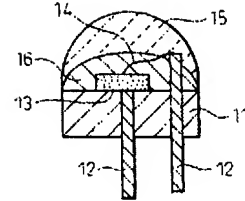
【図2】

図2



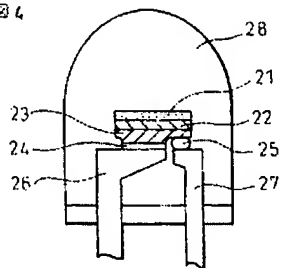
【図3】

図3



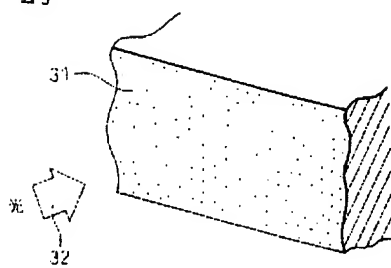
【図4】

図4



【図5】

図5



(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 33/00

C

H 0 1 L 33/00

N

(72)発明者 塩井 恒介

千葉県千葉市緑区大野台 1 - 1 - 1 昭和電工株式会社研究開発センター内

Fターム(参考) 4H001 CA04 CA05 CF02 XA08 XA39 XA42 XA57 XA63 XA64 XA74

5F041 AA11 CA04 CA05 CA40 DA12 DA19 DA46 DA58 DA72